



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer : **0 334 410 B1**

12

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

Veröffentlichungstag der Patentschrift :  
13.05.92 Patentblatt 92/20

Int. Cl.<sup>5</sup> : **C22C 19/05**

Anmeldenummer : **89200444.1**

Anmeldetag : **22.02.89**

**54 Nickel-Chrom-Molybdän-Legierung.**

Priorität : **03.03.88 DE 3806799**

Veröffentlichungstag der Anmeldung :  
27.09.89 Patentblatt 89/39

Bekanntmachung des Hinweises auf die  
Patenterteilung :  
13.05.92 Patentblatt 92/20

Benannte Vertragsstaaten :  
**AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE**

Entgegenhaltungen :  
**EP-A- 0 178 785**  
**DE-A- 3 125 301**  
**US-A- 3 650 734**  
**US-A- 4 129 464**  
**CHEMICAL ABSTRACTS**, Band 104, Nr. 18, 5.  
Mai 1986, Seite 312, Zusammenfassung Nr.  
153929a, Columbus, Ohio, US; D.A. SOSKOV  
etal.: "Effect of sulfur, magnesium, and cal-  
cium on the technological ductility of heat-  
resistant alloy KhN65VMTYu", & IZV.VYSSH.  
UCHEBN. ZAVED., CHERN. METALL., 1985,  
(12), 87-90

Entgegenhaltungen :  
**CHEMICAL ABSTRACTS**, Band 102, Nr. 20, 20.  
Mai 1985, Seite 254, Zusammenfassung Nr.  
170738p, Columbus, Ohio, US; J. ALEXAN-  
DER: "Optimizing deoxidation and desulfuriza-  
tion during vacuum induction melting of alloy  
718", & MATER. SCI. TECHNOL. 1985,  
1(2), 167-70

Patentinhaber : **KRUPP-VDM**  
**Aktiengesellschaft**  
**Plettenberger Strasse 2**  
**W-5980 Werdohl (DE)**

Erfinder : **Heubner, Ulrich, Dr.**  
**Borgheller Strasse 28**  
**W-5980 Werdohl (DE)**  
Erfinder : **Köhler, Michael Dr.**  
**Östricher Strasse 173**  
**W-5860 Iserlohn (DE)**  
Erfinder : **Rockel, Manfred B. Dr.**  
**Dahlienweg 11**  
**W-6382 Friedrichsdorf 3 (DE)**  
Erfinder : **Wallis, Ernst Dr.**  
**Berliner Strasse 8**  
**W-6236 Eschborn (DE)**

Vertreter : **Patentanwaltsbüro Cohausz &**  
**Florack**  
**Schumannstrasse 97**  
**W-4000 Düsseldorf 1 (DE)**

EP 0 334 410 B1

Anmerkung : Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

**Beschreibung**

Die Erfindung bezieht sich auf eine Legierung gemäß Anspruch 1 und die Verwendungen gemäß Ansprüchen 2 bis 11.

5 Gemäß DE-AS 1 210 566 bzw. der korrespondierenden US-P 3 203 792 und FR-P 1 536 741 sind folgende korrosionsbeständige Legierungen mit Nickel, Chrom und Molybdän als Hauptlegierungskomponenten bekannt geworden:

|    |                 |               |                |               |  |
|----|-----------------|---------------|----------------|---------------|--|
| 10 | DE-AS 1 210 566 |               |                |               |  |
|    | US-P 3 203 792  |               | FR-P 1 536 741 |               |  |
|    | 14 - 26         | % Chrom       | 14,5 - 23      | % Chrom       |  |
| 15 | 3 - 18          | % Molybdän    | 14 - 17        | % Molybdän    |  |
|    | max. 5          | % Wolfram     | max. 5         | % Wolfram     |  |
|    | max. 20         | % Kobalt      | max. 2,5       | % Kobalt      |  |
| 20 | max. 0,1        | % Kohlenstoff | max. 0,03      | % Kohlenstoff |  |
|    | max. 0,2        | % Silizium    | max. 0,05      | % Silizium    |  |
|    | max. 3          | % Mangan      | max. 1         | % Mangan      |  |
| 25 | max. 30         | % Eisen       | max. 7         | % Eisen       |  |
|    | 40 - 65         | % Nickel      | max. 0,35      | % Vanadium    |  |
|    |                 |               |                | Rest Nickel   |  |

30 Es ist gleichfalls bekannt, daß sich derartige Legierungen nur dann einwandfrei verarbeiten lassen, wenn sie weitere, reaktive Elemente als Desoxidationsmittel enthalten. So ließen sich solche Legierungen gemäß Angabe in Z. Metallkunde, Band 53 (1962), 5. 289, einwandfrei verschmieden, wenn sie 0,16 bis 0,71 % Aluminium oder 0,09 bis 0,11 % Magnesium enthielten. Nach der aus dem gleichen Ursprung kommenden Lehre von DE-AS 1 210 566 bzw. der korrespondierenden US-P 3 203 792 erwies sich aber Aluminium als Desoxi-

35 dationselement als sehr ungünstig, wohingegen Zusätze von Erdalkalimetall, d.h. Magnesium oder Calcium geeignet sein sollen.

Überraschenderweise hat sich nun herausgestellt, daß die Warmverarbeitbarkeit dann am besten, d.h. vollkommen rißfrei möglich ist, wenn die Desoxidationselemente Aluminium, Magnesium und Calcium in folgender Kombination Verwendung finden

40 0,1 bis 0,4 % Aluminium  
0,001 bis 0,04 % Magnesium  
0,001 bis 0,01 % Calcium

wobei die untere Grenze für Magnesium und Calcium im Zuge eines Elektroschlackeumschmelzens auch zu geringeren Gehalten hin unterschritten werden kann. Alle drei Elemente müssen aber gleichzeitig vorhanden  
45 sein und sind keine freien oder austauschbaren Wahlkomponenten, etwa gemäß der Lehre von US-P 4 129 464.

Für Anwendungen unter den verschiedensten stark korrodierenden Medien ist aus der DE-OS 31 25 301 weiterhin eine Legierung folgender Zusammensetzung bekannt geworden:

50

55

|    |                 |                       |
|----|-----------------|-----------------------|
|    | 20 bis 24       | % Chrom               |
|    | 12 bis 17       | % Molybdän            |
| 5  | 2 bis 4         | % Wolfram             |
|    | weniger als 0,5 | % Niob                |
|    | weniger als 0,5 | % Tantal              |
| 10 | weniger als 0,1 | % Kohlenstoff         |
|    | weniger als 0,2 | % Silizium            |
|    | weniger als 0,5 | % Mangan              |
| 15 | 2 bis 8         | % Eisen               |
|    | weniger als 0,7 | % Aluminium und Titan |
|    | weniger als 0,5 | % Vanadium            |

20 Diese bekannte Legierung wies zum Zeitpunkt ihres Bekanntwerdens und ihrer Einführung in den Markt von den damals verfügbaren Legierungen die optimale Kombination korrosions-resistenter Eigenschaften auf. Bei der Erprobung für Aufgaben der heutigen chemischen Verfahrenstechnik und der aktuellen Umweltschutz-  
 25 technik stellt sich nun aber heraus, daß diese Legierung nicht allen Anforderungen genügen kann. Beispiels-  
 weise wird aufgrund der ständig wachsenden Ansprüche an den Umweltschutz eine Verklappung von  
 Abfall-Schwefelsäure, sogenannter Dünnsäure, in das offene Meer künftig nicht mehr möglich sein. Diese Ab-  
 fall-Schwefelsäure muß deshalb aufgearbeitet werden, was Werkstoffe besonders hoher Resistenz gegenüber  
 heißer verunreinigter Schwefelsäure mittlerer Konzentration erfordert. Auf der anderen Seite hat sich bei der  
 zunehmenden Einführung der Rauchgasentschwefelung in jüngster Zeit herausgestellt, daß auch hier so  
 aggressive Bedingungen auftreten können, welchen die nach dem Stand der Technik bekannten Legierungen  
 30 nicht mehr mit Sicherheit genügen. Dieses ist u.a. eine Folge der Kreislaufführung des Waschwassers mit gerin-  
 gen Ausschleusungsmengen, so daß es zu hohen Anreicherungen insbesondere von Chloridionen kommt. Da  
 die Priorität des Umweltschutzes aber die Funktionsfähigkeit der Rauchgasentschwefelungsanlagen für den  
 Betrieb von fossil befeuerten Kraftwerken voraussetzt, müssen hier Werkstoffe höherer Korrosionsbeständig-  
 keit als nach dem Stand der Technik bekannt Verwendung finden.

35 Als weiteres Beispiel seien die aktuellen Werkstoff-Anforderungen der Biotechnologie angeführt. Hier spielt  
 die Salzsäure als einzige mit dem menschlichen und tierischen Körper verträgliche Mineralsäure eine beson-  
 dere Rolle. Damit stellt sich als neue Werkstoff-Anforderung diejenige nach besonders hoher Beständigkeit  
 gegenüber verdünnter Salzsäure.

40 Es besteht somit die Aufgabe, für die neuen Arbeitsbedingungen der heutigen chemischen Verfahrenstech-  
 nik und der aktuellen Umweltschutztechnik eine Legierung anzugeben, die in ihren Korrosionseigenschaften  
 den neuen Anforderungen deutlich besser genügt als die nach dem Stand der Technik des Jahres 1980 (Uni-  
 onspriorität zu DE-OS 31 25 301) bekannte Legierung und die sich wirtschaftlich herstellen und verarbeiten  
 läßt.

45 Überraschenderweise hat sich herausgestellt, daß dieses Ziel erreicht werden kann, wenn eine Legierung  
 folgender Zusammensetzung verwendet wird:

|    |      |          |            |
|----|------|----------|------------|
|    | 22,0 | bis 24,0 | % Chrom    |
|    | 15,0 | bis 16,5 | % Molybdän |
| 50 |      | bis 0,3  | % Wolfram  |
|    |      | bis 1,5  | % Eisen    |
|    |      | bis 0,3  | % Kobalt   |

55

|    |                                  |       |               |
|----|----------------------------------|-------|---------------|
|    | bis                              | 0,1   | % Silizium    |
|    | bis                              | 0,5   | % Mangan      |
| 5  | bis                              | 0,015 | % Kohlenstoff |
|    | bis                              | 0,4   | % Vanadium    |
|    | 0,1 bis                          | 0,4   | % Aluminium   |
| 10 | 0,001 bis                        | 0,04  | % Magnesium   |
|    | 0,001 bis                        | 0,01  | % Calcium     |
|    | Rest Nickel einschließlich       |       |               |
| 15 | unvermeidbarer Verunreinigungen. |       |               |

Wie aus den in den beigefügten Tabellen 1 bis 7 angegebenen Versuchsergebnissen abzulesen ist, weist diese Legierung unter allen Testbedingungen eine deutlich bessere Korrosionsbeständigkeit auf als dem Stand der Technik (stdT) gemäß DE-OS 31 25 301 entspricht. Die Versuchsergebnisse wurden an vier Ausführungsbeispielen Nr. 1 bis 4 der erfindungsgemäßen Legierung gewonnen, deren chemische Analysen in Tabelle 1 aufgeführt sind. Tabelle 1 enthält zugleich auch die Analysen der dem Stand der Technik gemäß DE-OS 31 25 301 entsprechenden Vergleichsproben Nr. 5 und 6, die im Hinblick auf die ihre Verarbeitbarkeit bestimmenden Gehalte an den Desoxidationselementen Aluminium, Magnesium und Calcium bereits gemäß dieser Erfindung hergestellt worden waren.

Als Testlösung für die Aufgaben der Dünnsäure-Aufkonzentrierung kann eine siedende wässrige Lösung mit 23 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 1,2 %  $\text{HCl}$ , 1 %  $\text{FeCl}_3$  und 1 %  $\text{CuCl}_2$  gemäß ASTM G-28, Methode B, herangezogen werden. Wie Tabelle 2 deutlich macht, weist die erfindungsgemäße Legierung dort eine um 30 % geringere Abtragungsrate auf als dem älteren Stand der Technik entspricht. Werden für den Stand der Technik nicht die eigenen Messungen (Vergleichsprobe 6 in Tabelle 2), sondern die Angabe von 0,17 mm/Jahr in "Werkstoffe und Korrosion", Band 37 (1986), S. 137-145, herangezogen, so liegt die erfindungsgemäße Legierung sogar um 59 % über dem Stand der Technik.

In einer stärker verdünnten chloridionenhaltigen schwefelsauren Lösung, welche häufig zur Bestimmung der Lokalkorrosionsbeständigkeit in Form der kritischen Lochkorrosionstemperatur unter derartigen Bedingungen herangezogen wird, erweist sich die erfindungsgemäße Legierung gemäß Tabelle 3 als dem Stand der Technik im wesentlichen gleich. Die für den Stand der Technik ermittelte kritische Lochkorrosionstemperatur entspricht der Angabe in "Werkstoffe und Korrosion", Band 37 (1986), S. 137-145. Die erfindungsgemäße Legierung weist hier nur eine leichte Tendenz zur Überlegenheit auf, wie die Meßergebnisse an den Ausführungsbeispielen 3 und 4 zeigen. Die in derselben Tabelle für den Stand der Technik und die Erfindung angegebenen identischen Werte für die Lokalkorrosionsbeständigkeit in der bekannten 10 %igen  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Lösung sind nur deshalb identisch, weil die Testbedingungen keine Messungen bei höherer Temperatur erlauben. Deshalb muß in beiden Fällen das "größer als" Zeichen stehen. Dagegen zeigt Tabelle 4 die deutliche Überlegenheit der erfindungsgemäßen Legierung gegenüber dem Stand der Technik im Hinblick auf die Anfälligkeit gegenüber Spaltkorrosion in der gleichen Lösung bei 85°C, gemessen mit einer üblichen Spaltblockanordnung aus PTFE (vgl. "Werkstoffe und Korrosion", Band 37 (1986), S. 185).

Im Hinblick auf die Anforderungen, welche sich bei der Rauchgasentschwefelung stellen, ist die erhöhte Beständigkeit der erfindungsgemäßen Legierung gegenüber Lokalkorrosion, wie sie in der Tabelle 4 zum Ausdruck kommt, von großer Bedeutung. Damit kann die erfindungsgemäße Legierung dort zur Anwendung kommen, wo die dem Stand der Technik entsprechende Legierung wegen auftretender Lokalkorrosion nicht mehr einsatzfähig ist, beispielsweise in Vorwäschern mit besonders aggressiven Arbeitsbedingungen. Tabelle 5 gibt darüber hinaus die linearen Abtragungsraten in typischen Medien der Rauchgasentschwefelung an. Auch hier ist die weitaus bessere Eignung der erfindungsgemäßen Legierung evident, vor allem im Fall der verdünnten 2 %igen schwefelsauren Lösung bei hoher Temperatur (105°C) und mit hohem Chloridanteil, wo die mittlere Abtragungsrate um rund 93 % geringer ist als bei der dem Stand der Technik entsprechenden Legierung.

Die höhere Beständigkeit der erfindungsgemäßen Legierung in verdünnter Salzsäure im Vergleich zum Stand der Technik geht aus Tabelle 6 hervor. Demnach verhält sich die erfindungsgemäße Legierung in dieser reduzierenden Säure um rund 60 % besser als die dem Stand der Technik entsprechenden Vergleichsproben. Ein erheblicher Fortschritt von rund 25 % ist auch dann immer noch gegeben, wenn man dem Vergleich die an anderer Stelle ("Werkstoffe und Korrosion", Band 37 (1986), S. 137-144) für den Stand der Technik publi-

zierte Abtragungsrate von 0,28 mm/Jahr zugrundelegt. Tabelle 6 macht zugleich Angaben für die Beständigkeit in chloridfreier 10 %iger  $H_2SO_4$  als weiterer wichtiger reduzierender Säure. Die Abtragungsrate ist dort gegenüber dem Stand der Technik um rund 64 % vermindert und immer noch um 50 %, wenn man dem Vergleich für den Stand der Technik die Angabe in DE-OS 31 25 301 von 0,36 mm/Jahr zugrundelegt.

5 Erstaunlich ist dann, daß auch in oxidierenden Medien, wie den in der als Standard-Testlösung für stark oxidierende Verhältnisse geltenden Prüflösung nach ASTM G-28, Methode A, mit der erfindungsgemäßen Legierung gemäß Tabelle 7 eine den Stand der Technik deutlich, d.h. um 40 % übertreffende Korrosionsbeständigkeit beobachtet wird. Im letztgenannten Fall wurden allerdings für den Stand der Technik mit im Mittel 0,91 mm/Jahr höhere Abtragungsraten gemessen als die in DE-OS 31 25 301 angegebenen 0,74 mm/Jahr.

10 Aber selbst dann, wenn man für den Stand der Technik diesen geringeren Wert zugrundelegt, ergibt sich für die erfindungsgemäße Legierung immer noch ein erheblicher Fortschritt von 26 % gegenüber dem Stand der Technik.

Das überlegene Verhalten der erfindungsgemäßen Legierung gegenüber dem Stand der Technik ist insbesondere deswegen bemerkenswert, weil nach der Lehre der DE-OS 31 25 301 je mindestens 2 % Wolfram und Eisen zulegiert und bestimmte Verhältnisse Mo/W und Fe/W eingehalten werden müssen. Wolfram wird

15 aber als Legierungselement nur dann zugesetzt, wenn bestimmte Ziele anders nicht erreicht werden können. Im Falle der bekannten Legierung wird auch ausdrücklich darauf hingewiesen, daß hier ein gegenseitiger Austausch von Molybdän und Wolfram nicht möglich ist, daß beide Elemente in den angegebenen Grenzen erforderlich sind und daß ein Verhältnis Mo/W von 3 bis 5 eingehalten werden muß. Vor diesem Hintergrund war

20 es für den Fachmann nicht selbstverständlich, für den genannten Anwendungszweck eine Legierung auszuwählen, die Wolfram nur noch in solchen Mengen enthält, die bei einer wirtschaftlichen Herstellung unter Verwendung von Rücklaufschrött unvermeidbar sind, die Verarbeitbarkeit der Legierung aber nicht beeinträchtigen.

Weitere Anwendungsmöglichkeiten erschließen sich dem Fachmann aufgrund der in den Tabellen 2 bis 7

25 demonstrierten Korrosionsbeständigkeit.

Tabelle 1

Ausführungsbeispiele der Legierung gemäß der Erfindung und Beispiele für Legierungen gemäß dem Stand der Technik (StdT); für die chemische Zusammensetzung sind Massenanteile in % angegeben, Nickel wurde rechnerisch als Differenz zu 100 ermittelt

Erfindung: Ausführungsbeispiele 1 - 4  
Stand der Technik: Vergleichsproben 5 und 6

| No. | Ni   | Cr   | Mo   | W    | Fe   | Si   | Mn   | C     | Al   | Mg    | Ca    | V    |
|-----|------|------|------|------|------|------|------|-------|------|-------|-------|------|
| 1   | 60,5 | 22,4 | 15,5 | 0,10 | 0,85 | 0,08 | 0,21 | 0,008 | 0,19 | 0,001 | 0,001 | 0,14 |
| 2   | 59,7 | 23,2 | 15,5 | 0,10 | 0,81 | 0,08 | 0,21 | 0,008 | 0,20 | 0,001 | 0,001 | 0,14 |
| 3   | 59,4 | 22,5 | 16,4 | 0,10 | 0,92 | 0,09 | 0,20 | 0,011 | 0,19 | 0,001 | 0,001 | 0,14 |
| 4   | 58,5 | 23,4 | 16,5 | 0,10 | 0,82 | 0,09 | 0,21 | 0,008 | 0,22 | 0,003 | 0,002 | 0,13 |
| 5   | 58,9 | 21,5 | 13,2 | 2,90 | 2,77 | 0,05 | 0,15 | 0,008 | 0,25 | 0,001 | 0,002 | 0,18 |
| 6   | 58,9 | 21,2 | 14,0 | 2,80 | 2,37 | 0,10 | 0,20 | 0,010 | 0,23 | 0,003 | 0,002 | 0,14 |

Tabelle 2

5

| Prüfbedingungen  | Abtragungsraten in mm/a |           |      |      |      | Unterschied |      |
|--|-------------------------|-----------|------|------|------|-------------|------|
|  | StdT                    | Erfindung |      |      |      |             |      |
| Lösung mit 23 % $H_2SO_4$ , 1,2 %<br>HCl, 1 % $FeCl_3$ , 1 % $CuCl_2$ ,<br>siedend<br>(ASTM G-28, Methode B) | Beispiel No.            | 6         | 1    | 2    | 3    | 4           | 30 % |
|  | Einzelwerte             | 0,10      | 0,06 | 0,07 | 0,08 | 0,06        |      |
|  | Mittelwert              | 0,10      | 0,07 |      |      |             |      |

10

Tabelle 3

| Prüfbedingungen  | kritische Lochkorrosionstemperatur |      |     |           |     |     |              |
|--|------------------------------------|------|-----|-----------|-----|-----|--------------|
|  |                                    | StdT |     | Erfindung |     |     |              |
| Lösung mit 7 % $H_2SO_4$ , 3 % HCl,<br>1 % $FeCl_3$ und 1 % $CuCl_2$ über 24 h | Beispiel No.                       | 5    | 6   | 1         | 2   | 3   | 4            |
|  | Einzelwerte                        | 120  | 120 | 120       | 120 | 120 | >120<br>>120 |
| 10 %ige $FeCl_3 \cdot 6 H_2O$<br>Lösung über 72 h                              | Beispiel No.                       | 5    | 6   | 1         | 2   | 3   | 4            |
|  | Einzelwerte                        | 85°C |     | >85       |     |     |              |

Tabelle 4

| Prüfbedingungen   | Anfälligkeit gegen Spaltkorrosion* |      |      |           |      |      |      |
|---|------------------------------------|------|------|-----------|------|------|------|
|   |                                    | StdT |      | Erfindung |      |      |      |
| 10 %ige $FeCl_3 \cdot 6 H_2O$ -Lösung<br>über 72 h bei 85°C | Beispiel No.                       | 5    | 6    | 1         | 2    | 3    | 4    |
|   | Einzelwerte                        | 0,77 | 0,75 | 0,23      | 0,08 | 0,06 | 0    |
|   | Mittelwert                         | 0,76 |      | 0,09      |      |      |      |
|   |                                    |      |      |           |      |      | 88 % |

\*Zahl der Spalten mit Korrosionsangriff dividiert durch die Gesamtzahl der Spalten (48)

Tabelle 5

|                 |  | Abtragungsraten in mm/a |       |       |           |      |      |   |             |
|-----------------|--|-------------------------|-------|-------|-----------|------|------|---|-------------|
| Prüfbedingungen |  |                         | StdT  |       | Erfindung |      |      |   | Unterschied |
| 10              | 60 %ige Schwefelsäure<br>mit 15 g/l, Cl <sup>-</sup> , 80°C,<br>14 Tage  | Beispiel No.            | 5     | 6     | 1         | 2    | 3    | 4 | 13 %        |
|                 | Einzelwerte  | 0,32                    | 0,30  | 0,25  | 0,28      | 0,26 | 0,27 |   |             |
|                 | Mittelwert   | 0,31                    | 0,27  |       |           |      |      |   |             |
| 15              | 2 %ige Schwefelsäure<br>+ 70.000 ppm Cl <sup>-</sup> ,<br>105°C, 21 Tage | Beispiel No.            | 5     | 6     | 1         | 2    | 3    | 4 | 93 %        |
|                 | Einzelwerte  | 0,08                    | 0,04  | 0,004 | 0,012     | 0    | 0    |   |             |
|                 | Mittelwert   | 0,06                    | 0,004 |       |           |      |      |   |             |

Tabelle 6

|    |   | Abtragungsraten in mm/a |      |      |           |      |      |      |             |
|----|---|-------------------------|------|------|-----------|------|------|------|-------------|
| 25 | Prüfbedingungen   |                         | StdT |      | Erfindung |      |      |      | Unterschied |
|    |   |                         |      |      |           |      |      |      |             |
|    | 1,5 % HCl, siedend,<br>14 Tage                            | Beispiel No.            | 5    | 6    | 1         | 2    | 3    | 4    | 60 %        |
|    |   | Einzelwerte             | 0,59 | 0,47 | 0,22      | 0,25 | 0,22 | 0,16 |             |
|    |   | Mittelwert              | 0,52 |      | 0,21      |      |      |      |             |
| 30 | 10 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , siedend,<br>14 Tage | Beispiel No.            | 5    | 6    | 1         | 2    | 3    | 4    | 64 %        |
|    |   | Einzelwerte             | 0,52 | 0,31 | 0,17      | 0,14 | 0,18 | 0,12 |             |
|    |   | Mittelwert              | 0,42 |      | 0,15      |      |      |      |             |

Tabelle 7

40

|                 |   | Abtragungsraten in mm/a |      |      |           |      |      |   |  |             |
|-----------------|---|-------------------------|------|------|-----------|------|------|---|--|-------------|
| Prüfbedingungen |   |                         | StdT |      | Erfindung |      |      |   |  | Unterschied |
| 45              | Lösung mit 50 % $\text{H}_2\text{SO}_4$<br>und 42 g/l, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,<br>siedend, 120 h (ASTM<br>G-28, Methode A) | Beispiel No.            | 5    | 6    | 1         | 2    | 3    | 4 |  | 40 %        |
|                 | Einzelwerte   | 0,93                    | 0,88 | 0,54 | 0,51      | 0,61 | 0,53 |   |  |             |
|                 | Mittelwert  | 0,91                    |      |      | 0,55      |      |      |   |  |             |

# Patentansprüche

1. Nickel-Chrom-Molybdän-Legierung mit



|                                     |     |       |               |
|-------------------------------------|-----|-------|---------------|
| 22,0                                | bis | 24,0  | % Chrom       |
| 15,0                                | bis | 16,5  | % Molybdän    |
|                                     | bis | 0,3   | % Wolfram     |
|                                     | bis | 1,5   | % Eisen       |
|                                     | bis | 0,3   | % Kobalt      |
|                                     | bis | 0,1   | % Silizium    |
|                                     | bis | 0,5   | % Mangan      |
|                                     | bis | 0,015 | % Kohlenstoff |
|                                     | bis | 0,4   | % Vanadium    |
| 0,1                                 | bis | 0,4   | % Aluminium   |
| 0,001                               | bis | 0,04  | % Magnesium   |
| 0,001                               | bis | 0,01  | % Calcium     |
| Rest Nickel einschl. unvermeidbarer |     |       |               |
| Verunreinigungen.                   |     |       |               |

2. Verwendung einer Legierung nach Anspruch 1 zur Herstellung von warm- oder kaltverformten Bauteilen, die unter sehr stark korrosiven Bedingungen der heutigen chemischen Verfahrenstechnik und Umweltschutz-  
 25 technik gegen abtragende Korrosion sowie gegen Loch- und Spaltkorrosion beständig sind.

3. Verwendung einer Legierung nach Anspruch 1 zur Herstellung von Bauteilen in Rauchgasentschwefelungsanlagen oder Anlagen zur Aufkonzentrierung von Schwefelsäure.

4. Verwendung einer Legierung nach Anspruch 1 zur Herstellung von Bauteilen, die in 60 %iger Schwefelsäure mit einer Chloridionenkonzentration von 15 g/l bei einer Anwendungstemperatur von 80 °C eine Abtragungsrate von im Mittel rund 0,27 mm/Jahr zeigen.

5. Verwendung einer Legierung nach Anspruch 1 zur Herstellung von Bauteilen, die in 2 %iger Schwefelsäure mit einer Chloridionenkonzentration von 70 g/l bei 105 °C eine Abtragungsrate von im Mittel rund 0,004 mm/Jahr zeigen.

6. Verwendung einer Legierung nach Anspruch 1 zur Herstellung von Bauteilen, die in einer siedenden  
 35 Lösung mit 23 %  $H_2SO_4$ , 1,2 %  $HCl$ , 1 %  $FeCl_3$ , 1 %  $CuCl_2$  eine Abtragungsrate von im Mittel rund 0,07 mm/Jahr zeigen.

7. Verwendung einer Legierung nach Anspruch 1 zur Herstellung von Bauteilen, die in einer Lösung aus  
 40 7 %  $H_2SO_4$ , 3 %  $HCl$ , 1 %  $FeCl_3$  und 1 %  $CuCl_2$  bei 24 h Prüfdauer kritische Lochkorrosionstemperaturen von mindestens 120 °C aufweisen müssen.

8. Verwendung einer Legierung nach Anspruch 1 zur Herstellung von Bauteilen, die in 10 %iger  $FeCl_3$  ·  
 6 $H_2O$ -Lösung bei 72 h Prüfdauer eine kritische Lochkorrosionstemperatur von über 85 °C aufweisen.

9. Verwendung einer Legierung nach Anspruch 1 zur Herstellung von Bauteilen, die in siedender 1,5 %iger  
 HCl-Lösung eine Abtragungsrate von im Mittel 0,21 mm/Jahr zeigen.

10. Verwendung einer Legierung nach Anspruch 1 zur Herstellung von Bauteilen, die in siedender 10 %iger  
 45  $H_2SO_4$ -Lösung eine Abtragungsrate von im Mittel rund 0,15 mm/Jahr zeigen.

11. Verwendung einer Legierung nach Anspruch 1 zur Herstellung von Bauteilen, die in einer siedenden  
 wässrigen Lösung mit 50 %  $H_2SO_4$  und 42 g/l  $Fe_2(SO_4)_3$  (sog. Streicher-Test gemäß ASTM G-28, Methode A)  
 eine Abtragungsrate von im Mittel rund 0,55 mm/Jahr zeigen.

## Claims

1. A nickel-chromium-molybdenum alloy having

22.0 to 24.0 % chromium  
 15.0 to 16.5 % molybdenum  
 5 to 0.3 % tungsten  
 to 1.5 % iron  
 10 to 0.3 % cobalt  
 to 0.1 % silicon  
 to 0.5 % manganese  
 15 to 0.015% carbon  
 to 0.4 % vanadium  
 20 0.1 to 0.4 % aluminium  
 0.001 to 0.04 % magnesium  
 0.001 to 0.01% calcium  
 25 residue nickel, including unavoidable impurities.

2. Use of an alloy according to claim 1 for the production of hot or cold shaped structural members which are resistant to abrasive corrosion and also pitting and crevice corrosion in the very heavily corrosive conditions of modern chemical engineering technology and environmental protection technology.  
 3. Use of an alloy according to claim 1 for the production of structural members in flue gas desulphurization plants or plants for increasing the concentration of sulphuric acid.  
 4. Use of an alloy according to claim 1 for the production of structural members which show a mean annual abrasion rate of about 0.27 mm in 60% sulphuric acid with a chloride ion concentration of 15 g/l at a utilization temperature of 80°C.  
 5. Use of an alloy according to claim 1 for the production of structural members which show a mean annual abrasion rate of about 0.004 mm in 2% sulphuric acid with a chloride ion concentration of 70 g/l at 105°C.  
 6. Use of an alloy according to claim 1 for the production of structural members which show a mean abrasion rate of about 0.07 mm in a boiling solution containing 23% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1.2% HCl, 1% FeCl<sub>3</sub> and 1% CuCl<sub>2</sub>.  
 7. Use of an alloy according to claim 1 for the production of structural members which must have critical pitting temperatures of at least 120°C in a solution containing 7% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1% HCl, 1% FeCl<sub>3</sub> and 1% CuCl<sub>2</sub> with a test duration of 24 hours.  
 8. Use of an alloy according to claim 1 for the production of structural members which have a critical cavitation corrosion temperature of above 85°C in a 10% FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O solution with a test duration of 72 hours.  
 9. Use of an alloy according to claim 1 for the production of structural members which show a mean abrasion rate of 0.21 mm per annum in a boiling 1.5% HCl solution.  
 10. Use of an alloy according to claim 1 for the production of structural members which show a mean abrasion rate of about 0.15 mm per annum in a boiling 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution.  
 11. Use of an alloy according to claim 1 for the production of structural members which show a mean abrasion rate of about 0.55 mm per annum in a boiling aqueous solution containing 50% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and 42 g/l Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (so-called Streicher test to ASTM G-28, Method A).

#### Revendications

1. Alliage de nickel - chrome - molybdène avec :

|    |   |         |       |   |               |
|----|---|---------|-------|---|---------------|
|    | 22,0  | à       | 24,0  | % | de chrome,    |
|    | 15,0  | à       | 16,5  | % | de molybdène, |
| 5  |   | jusqu'à | 0,3   | % | de tungstène, |
|    |   | jusqu'à | 1,5   | % | de fer,       |
|    |   | jusqu'à | 0,3   | % | de cobalt,    |
| 10 |   | jusqu'à | 0,1   | % | de silicium,  |
|    |   | jusqu'à | 0,5   | % | de manganèse, |
|    |   | jusqu'à | 0,015 | % | de carbone,   |
|    |   | jusqu'à | 0,4   | % | de vanadium,  |
| 15 | 0,1   | à       | 0,4   | % | d'aluminium,  |
|    | 0,001   | à       | 0,04  | % | de magnésium, |
|    | 0,001   | à       | 0,01  | % | de calcium,   |
| 20 | le reste du nickel y compris les impuretés inévitables. |         |       |   |               |

2. Utilisation d'un alliage selon la revendication 1 pour la fabrication de pièces de construction déformées à chaud ou à froid qui sont résistantes à la corrosion érosive ainsi qu'à la corrosion, en trous et en fissures dans les conditions fortement corrosives de la technique processurale chimique actuelle et de la technique polluante de l'environnement.

3. Utilisation d'un alliage selon la revendication 1 pour la fabrication de pièces de construction dans des installations de désulfuration de gaz de fumée ou des installations pour la concentration d'acide sulfurique.

4. Utilisation d'un alliage selon la revendication 1 pour la fabrication de pièces de construction qui présentent, dans l'acide sulfurique à 60 % avec une concentration en ions chlorure de 15 g/dm<sup>3</sup> à une température d'utilisation de 80°C, un taux d'érosion d'en moyenne environ 0,27 mm/an.

5. Utilisation d'un alliage selon la revendication 1 pour la fabrication de pièces de construction qui présentent, dans l'acide sulfurique à une concentration de 2 % avec une concentration en ions chlorure de 70 g/dm<sup>3</sup> à 105°C, un taux d'érosion d'en moyenne environ 0,004 mm/an.

6. Utilisation d'un alliage selon la revendication 1 pour la fabrication de pièces de construction qui présentent, dans une solution bouillante contenant 23 % de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1,2 % de HCl, 1 % de FeCl<sub>3</sub>, 1 % de CuCl<sub>2</sub>, un taux d'érosion d'en moyenne environ 0,07 mm<sup>3</sup>/an.

7. Utilisation d'un alliage selon la revendication 1 pour la fabrication de pièces de construction qui doivent présenter, dans une solution constituée de 7 % de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 3 % de HCl, 1 % de FeCl<sub>3</sub> et 1 % de CuCl<sub>2</sub>, pour une durée de test de 24 h, des températures critiques de corrosion en trous d'au moins 120°C.

8. Utilisation d'un alliage selon la revendication 1 pour la fabrication de pièces de construction qui présentent, dans une solution à 10 % de FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O pour une durée de test de 72 h, une température critique de corrosion en trous de plus de 85°C.

9. Utilisation d'un alliage selon la revendication 1 pour la fabrication de pièces de construction qui présentent, dans une solution bouillante à 1,5 % de HCl, un taux d'érosion d'en moyenne 0,21 mm/an.

10. Utilisation d'un alliage selon la revendication 1 pour la fabrication de pièces de construction qui présentent, dans une solution à 10% de H<sub>2</sub> SO<sub>4</sub>, un taux d'érosion d'en moyenne environ 0,15mm/an.

11. Utilisation d'un alliage selon la revendication 1 pour la fabrication de pièces de construction qui présentent, dans une solution aqueuse bouillante contenant 50% de H<sub>2</sub> SO<sub>4</sub> et 42g/dm<sup>3</sup> de Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (appelée test de frottement selon ASTM G-28, méthode A), un taux d'érosion d'en moyenne environ 0,55mm/an.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**